



条約による優先権主張 アメリカ合衆国
特許出願日 1975年7月29日
出願番号 第600915号

特 許 願

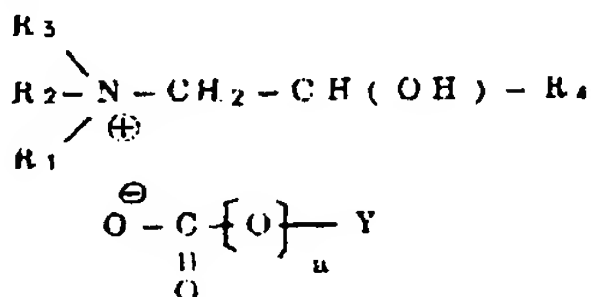
昭和51年7月28日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 発明の名称
触媒作用による有機イソシアネート反応方法
2. 発 明 者
住所 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州19061
ブースワイン ナーマンズ・クォーク・ロード1159
氏名 アイブラヒム・セリム・ベハラ(ほか3名)
3. 特許出願人
住所 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州18105
アレントウシ ビ・オ・ボックス588
名称 エアプロダクト・アンド・ケミカルズ・インコーポレイテッド
代表者 アルバート・ウエスレイ・ホジ
(国籍)アメリカ合衆国
4. 代 理 人
住所 名古屋市千種区柳町1番8号 地産ビル1104
〒458 電話(052)451-1060番
氏名 (6182)井理士 篠田 米三郎
51 090129 (外1名)

明 細 書

1. 発明の名称
触媒作用による有機イソシアネート反応方法
2. 特許請求の範囲
(1) 有機イソシアネートの縮合及び／又は重合反応を促進させ、ウレタン基及び／又はイソシアレート基を含有する生成物を製造する方法において、下記一般式にて示されるヒドロキシアルキル第四アンモニウム化合物の触媒的量の使用によって前記反応を促進せしめることを特徴とする触媒作用による有機イソシアネート反応方法。



但し、 α は0又は1；

R_1 、 R_2 及び R_3 は、独立して、炭素数1～20

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-17484

④3公開日 昭52.(1977)2.9

②特願昭 51-90129

②2出願日 昭51.(1976)7.24

審査請求 未請求 (全12頁)

庁内整理番号	6374 43	6779 45
7431 44	6652 43	7229 4A
6374 43	7457 43	
6664 43	6779 45	

⑤2日本分類

16 E47J
16 A7
16 B6
16 B81
16 C6
16 C781
26(5)G13
26(5)G14
13(7)G411

⑤1 Int. Cl²

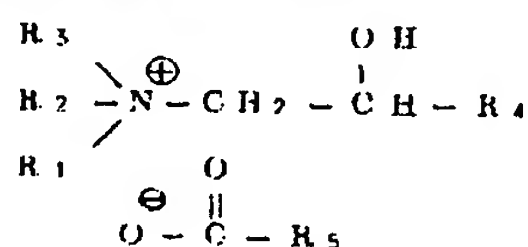
C07D251/34
C07C125/00
C07C 91/26
C08G 18/02
C08G 18/1811
B01J 27/24

のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、炭素数2～20のアルケニル基、若しくは炭素数2～6のアルキニル基であり、又は R_1 、 R_2 及び R_3 は共に、トリエチレンジアミン、メチルトリエチレンジアミン、キヌクリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン及びN、N'-ジメチルピペラジンからなる群から選ばれた複素環構造を構成し；
 R_4 は水素、フェニル基、炭素数1～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数1～9のヒドロキシアルキル基、全炭素数が3～15のケトアルキル基、又は全炭素数が2～20のアルコキシアルキル基；

Yは水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基、フェニル環に付いた1又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルフェニル基、ベンジル基、環に

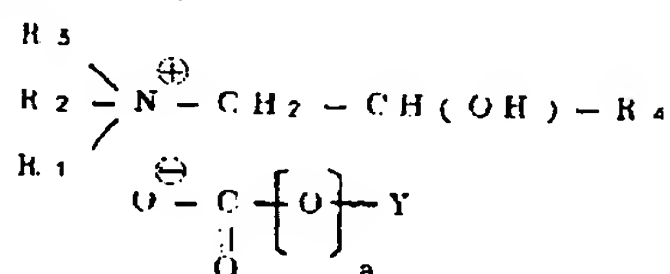
付いた 1 又はそれ以上のアルキル基の炭素数が 1~9 のアルキルベンジル基、又は $\text{CH}(\text{Z}(\text{b}))$ 基 (但し、 $\text{b}=1\sim 3$; $\text{Z}=\text{OH}$ 、 CN 、 Cl 、炭素数 1~5 のアルコキシ基、フェニル基若しくはメトキシフェニル基、又は $(\text{CH}_2)_d\text{COOR}$ 基 (但し、 $d=0\sim 4$; $\text{R}=\text{水素}$ 又は炭素数 20 までのアルキル基)) を示す。

(2) 前記ヒドロキシアルキル第四アンモニウム化合物が下式に該当するものである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。



但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は特許請求の範囲第 1 項の規定に従い、そして R_5 は水素、炭素数 1~18 のアルキル基、炭素数 2~15 のアルケニル基、ベンジル基又はメトキシベンジル基である。

式が、アリアルイソシアネート、高分子量のポリオール及び下記ヒドロキシアルキル第四アンモニウム化合物の触媒的用量からなる特許請求の範囲第 1 項及び第 3 項乃至第 6 項のいずれかに記載の方法。



但し、 a 、 R_1 、 R_2 及び R_3 は特許請求の範囲第 1 項の規定に従い、且つ

R_4 は、水素、フェニル基、炭素数 1~15 のアルキル基、炭素数 2~15 のアルケニル基、炭素数 2~6 のアルキニル基、炭素数 1~9 のヒドロキシアルキル基、全炭素数が 3~15 のケトアルキル基、又は全炭素数が 2~20 のアルコキシ基；

Y は、水素、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 2~15 のアルケニル基、炭素数 3~6 の

(3) R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の各々が、炭素数 3 までの短鎖アルキル基である特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の方法。

(4) 前式の第四アンモニウム化合物が、全炭素数が 10 までの脂肪族カルボン酸の 2-ヒドロキシプロピルトリノチルアンモニウム塩である特許請求の範囲第 1 項乃至第 3 項のいずれかに記載の方法。

(5) 前記酸が蟻酸、イソデカン酸又は 2-エチルヘキサン酸である特許請求の範囲第 4 項記載の方法。

(6) 前式における a が 0 である特許請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載の方法。

(7) 有機イソシアネート化合物と高分子量のポリオールとの反応による発泡プラスチックの製造に使用する特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(8) 前記発泡プラスチックがポリウレタンであるか又はイソシアヌレート基を含む特許請求の範囲第 7 項記載の方法。

(9) ポリウレタンプラスチックの製造のための型

シクロアルキル基、フェニル基、フェニル環に付いた 1 又はそれ以上のアルキル基の炭素数が 1~9 のアルキルフェニル基、ベンジル基、環に付いた 1 又はそれ以上のアルキル基の炭素数が 1~9 のアルキルベンジル基、又は $\text{CH}(\text{Z}(\text{b}))$ 基 (但し、 $\text{b}=1\sim 3$; $\text{Z}=\text{OH}$ 、 CN 、 Cl 、炭素数 1~5 のアルコキシ基、フェニル基若しくはメトキシフェニル基、又は $(\text{CH}_2)_d\text{COOR}$ 基 (但し、 $d=0\sim 4$; $\text{R}=\text{水素}$ 又は炭素数 20 までのアルキル基)) を示す。

(10) 前式の第四アンモニウム化合物が、脂肪族カルボン酸の 2-ヒドロキシプロピルトリノチルアンモニウム塩である特許請求の範囲第 9 項記載の方法。

(11) 前記酸が、蟻酸又はオクタン酸である特許請求の範囲第 10 項記載の方法。

(12) 前式の四級化合物がグリコール酸の塩である特許請求の範囲第 9 項記載の方法。

(13) 膨張したポリイソシアヌレート樹脂の製造のための型式が、有機イソシアネート、高分子量

のポリオール、発泡剤及び特許請求の範囲第9項のヒドロキシアルキル第四アンモニウム化合物の触媒的用量からなる特許請求の範囲第7項記載の方法。

(14) R₁、R₂及びR₃のうち少なくとも二つが炭素数3までの短鎖アルキル基である特許請求の範囲第13項記載の方法。

(15) R₄が、炭素数3までの短鎖アルキル基である特許請求の範囲第13項記載の方法。

(16) R₄が、メチル基である特許請求の範囲第13項記載の方法。

(17) 前式の第四アンモニウム化合物が、ヒドロキシアルキルトリメチルアンモニウム化合物の脂肪酸塩である特許請求の範囲第13項記載の方法。

(18) 前記酸が、蟻酸、炭素数8～10の脂肪酸又は2-エチルヘキサン酸である特許請求の範囲第17項記載の方法。

(19) 炭素環式イソシアネートの三量化反応を促進するために、四級化元素に結合せる1～2個の

低い触媒活性を有しているに過ぎない。

ポリウレタン反応の触媒として多数の第四アンモニウム塩基が知られ、例えばベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドや、N-メチルピリジニウムヒドロキシドの如き複素環式第四アンモニウムヒドロキシドやモルホリニウム塩基、ベンジルトリメチルアンモニウムメトキシドやエトキシド及びテトラメチルアンモニウムフェノキシドの如き対応するアルコキシド、アリロキシド及びアラルコキシドがある。奥の少ないポリウレタン発泡体を製造するために、これら第四アンモニウム塩基と該塩基を中和するに有効な化合物との併用も提案されている。

ジアザビスクロオクタン⁴の第四ヒドロキシアルキル塩基や、対応するジアジン若しくはジアゾールとアルキレンオキシド、水との反応によるイミダゾールのものの製造が知られている。更に、得られた第四ヒドロキシドは酸又は或る特定の有機酸と反応して塩をつくる事が出来る。N、N'-ビスヒドロキシプロピルジアザビスクロオク

特開第57-17484(3)

ヒドロキシアルキル基を有する全置換第四アンモニウムカルボキシレートの触媒的用量を用いることからなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリイソシアヌレート (polyisocyanurate) やポリウレタンの製造における場合の如き、有機イソシアネートが関与する反応の促進のための触媒として使用されるヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレート化合物に関するものである。

ポリウレタン樹脂の製造において或る第四アンモニウム化合物が使用されることは、先行の特許に開示されているが、これらの化合物の活性はそれの分解によって対応する第三アミンが発生することに基づくものである。これら提案されている第四アンモニウム化合物の代表的なものは、N-メチルモルフォリンの如き第三アミンと無水酢酸との反応によって形成される中性塩である。しかしながら、この種の第四アンモニウム塩は、一般に、それらが誘導される第三アミンよりももっと

タンジヒドロキシドの製造や、硫酸、クレジル酸、サリチル酸或はリン酸との反応による該化合物の塩への転換が報告されている。その硫酸塩やリン酸塩が、イースト、カビ、乳酸菌の如き或る微生物の生長に強力な禁止作用を有することが知られている。2-メチルイミダゾールとプロピレンオキシド、水との反応によって得られた第四ヒドロキシドを酢酸塩に変換することが提案され、それは公知の高活性なジアザビスクロオクタン触媒と併用されて、ポリウレタン発泡反応における重合促進剤としてテストされた。

主として第二ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルポリオールからの水発泡型ポリウレタン発泡体の製造において、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、或は全置換第四アンモニウム基を有するもの、或は前述の塩の如き或る塩基性化合物を、随所に公知の第三アミン触媒の存在下に、使用することが提案されている。かかる第四アンモニウム基のなかには、N-メチルピリジニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム

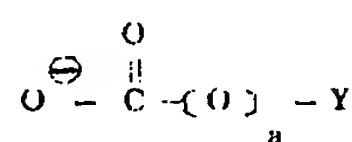
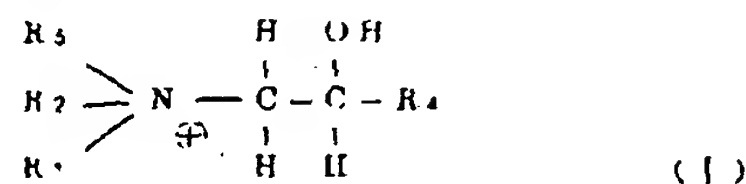
及びトリメチルシクロヘキシルアンモニウムが示唆されており、また可能な塩としては、アルコキシド、フェノキシド、カルボキシレート、カーボネート等であった。これらの第四アンモニウム塩はポリウレタンの製造或は他のポリイソシアネート反応における触媒としてか否か提案されたものではない。

ポリウレタンやポリウレタン-ポリイソシアヌレート発泡体を作るための触媒として他の示唆された目的の中に、有用な或る非環式の第四ヒドロキシアルキルアンモニウムアルコキシド及びフェノキシドの合成のための方法が明らかとなった。

複素環窒素に付いたヒドロキシアルキル基を有する或る環式第四アンモニウム塩基のフェノキシドが、ポリイソシアヌレート、ポリウレタン及びポリウレタン-ポリイソシアヌレート樹脂の形成の如き有機イソシアネートの関与する反応において触媒となることが明らかとなった。

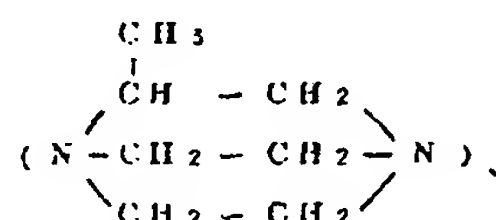
本発明に従えば、有機イソシアネート反応は、下記一般式(1)に相当するN-ヒドロキシアル

キル第四アンモニウム塩の触媒的用量によって促進せしめられる。



但し、a は 0 又は 1；

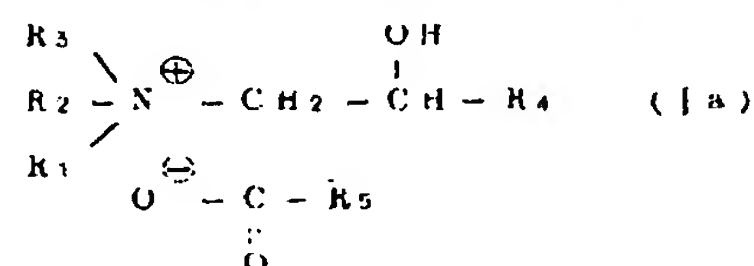
R₁、R₂ 及び R₃ は、独立して、炭素数 1～20 のアルキル若しくはヒドロキシアルキル基、炭素数 3～8 のシクロアルキル基、ベンジル基の如きアルキル基、フェニル基の如きアリール基、炭素数 2～20 のアルケニル基若しくは炭素数 2～6 のアルキニル(alkynyl)基、又は R₁、R₂ 及び R₃ は共に、トリエチレンジアミン、メチルトリエチレンジアミン



但し、d は 0～4；

R₄ は、水素又は炭素数が 20 までのアルキル基である。

好ましい化合物は、次式に相当するものである。



但し、R₁ 乃至 R₄ は前記規定した通りであり、R₅ は水素、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 2～15 のアルケニル基、ベンジル基、又はメトキシベンジル基である。特に好適なものは、脂肪酸及び、ヘキサン酸及び種々なるデカン酸を含む炭素数が 10 までの脂肪酸のヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩である。

上述した如き本発明に係るヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレートの製造のための好ましいルートは、カルボン酸の存在下に第三アミンとアルキレンオキシドとを反応せしめるこ

キヌクリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン及びN、N'-ジメチルピペラジンからなる群から選ばれた複素環構造を構成し；

R₄ は、水素、フェニル基、炭素数 1～15 のアルキル基、炭素数 2～15 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、炭素数 1～9 のヒドロキシアルキル基、全炭素数が 3～15 のケトアルキル基、又は全炭素数が 2～20 のアルコキシアルキル基；

Y は、水素、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～15 のアルケニル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、フェニル基、フェニル環に付いた 1 又はそれ以上のアルキル基の炭素数が 1～9 のアルキルフェニル基、ベンジル基、環についた 1 又はそれ以上のアルキル基の炭素数が 1～9 のアルキルベンジル基、又は CH(3-b)Z(b)基、

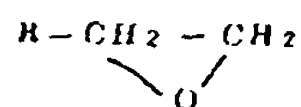
但し、b は 1～3；

Z は、OH、CN、Cl、炭素数 1～5 のアルコキシ基、フェニル基、メトキシフェニル基、又は (CH₂)_dCOOR 基、

とによるものである。もし対応するアンモニウム化合物が水酸化物として市販されているなら、目的とするカルボキシレートの形成は、目的とするカルボン酸と該第四アンモニウム塩基との反応によって直接行なわれる。ここで開示した化合物の多くは今まで合成されてはいないが、上記式Ⅰの範囲内に属する或る四級化塩、特に有機酸のコリン塩はこれまで製薬として使用されていることがよく知られている。一般式(Ⅰ)の範囲に属する他のジ(ヒドロキシアルキル)化合物は、これまでに乳化剤、湿潤剤等として使用されることが提案されている。しかしながら、これら先行技術の開示は、ここに記載したタイプの塩基触媒反応における触媒として、これらの化合物が有効に使用されることを何等示唆するものではない。

イソシアヌレート樹脂の製造に提案された従来の触媒の多くは、望ましいイソシアヌレート構造となるイソシアネートの三量化を犠牲にしてポリオールとイソシアネートとの間の反応をあまりにも急速に促進するものである。かかる欠点は、本

個々のアルキレンオキシドの中には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド、グリシドール、及び次式で示されるネドックス(Nedox)(アッシュランド・ケミカル社; Ashland Chemical Co.)という商標のもとに市販されているものの如きより長鎖のアルキレンオキシドが含まれる。



但し、Rは長鎖アルキル基又は炭素数が15までのアルキル基の混合物である。

種々なる多数のカルボン酸のどれもが、目的とする第四アンモニウム塩のアニオンを与えるのに用いられ得る。これらの中で、式Ⅰの化合物は、短鎖乃至長鎖脂肪酸；置換脂肪酸；及び芳香族カルボン酸を用いて得られる。個々の例として、蟻酸、酢酸、ヘキサ酸、直鎖及び有枝鎖のヘプタン酸、オクタン酸、デカン酸、及びヘキサデカン酸；3、3-ジメチルブタン酸の如きネオ酸；オレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ウンデセ

特開557 17434 (5)

猪明に係る触媒によって解消された。というのは、カチオン中のヒドロキシアルキル基の存在によって、該第四アンモニウム触媒の活性を望ましい程度^しのイソシアネート重合を行なう限度内に作用させているからである。

一四級化塩の製造一

一般に本発明に従って用いられる化合物を得るために、アルキレンオキシドとカルボン酸との反応に使用される第三アミンの中で、1~3個のヒドロキシアルキル基及び、望薬に付いた1若しくはそれ以上のアルキル、シクロアルキル又はアリール基を含むアミンが記述されてある。特に、そのように用いられた第三アミンはトリメチルアミン、N-ジメチル-N-ヒドロキシエチルアミン、N-ベンジル-N-ジメチルアミン、N-ジ(ヒドロキシエチル)-N-フェニルアミン、トリエタノールアミン、N-シクロヘキシル-N-ジメチルアミン、N-メチルモルホリン、トリエチレンジアミン、キヌクリジンを含むものである。

前述の並びに他の第三アミンと共に用いられる

ン酸の如き不飽和脂肪酸；及び安息香酸、フェニル酢酸、サリチル酸の如き芳香族酸がある。

アルキル及びフェニル炭酸塩は、対応する第四アンモニウムアルコキシド若しくはフェノキシドとCO₂とのカルボニル化によって形成することが出来る。

目的とするヒドロキシアルキルアンモニウム化合物を製造する通常の方法においては、第三アミン、カルボン酸及びアルキレンオキシドの当量が、好適にはジプロピレングリコールの如き適当な触媒の存在下で混合される。反応は略大気圧下、25~60℃の範囲の温度で行なわれ、もし望むなら35気圧までのようなより高い圧力も採用することが出来る。下記参考例1は代表的な製法を示している。下記の他の参考例は一般に温度、選択又はその省略における可能なわずかの修正を除いて同様な手法に従っている。

参考例1

攪拌機、還流凝縮器及び添加ロートを備えたフラスコに、ジプロピレングリコール(DPG)282

グラム及び氷酢酸90グラムを仕込んだ。この混合物に、87グラムの重量増加があるまで、トリメチルアミンを吹き込んだ。それから、その混合物を攪拌しながらプロピレンオキシドの87グラムを25℃でゆっくり加えた。プロピレンオキシドの添加が完了した後、混合物は一夜包囲温度で攪拌され、それから未反応の揮発性物質を除くために、45℃で6時間、真空ストリップングが行なわれた。ストリップング後の残液は484グラムの重さであった。

その残液の滴定によって、理論的に可能な52.5%に比べ、50.4重量%の四級化アミンを含むことが明らかとなった。核磁気共鳴分析によれば、この生成物は45.5モル%の四級化アミンと58.5モル%のジプロピレングリコールを含むことを示した。

参考例 2～6

上記と同様な手順に従って、他の化合物が、下記第1表に示す反応剤並びに溶媒を用いて製造された。結果は下記の通りである。

第1表

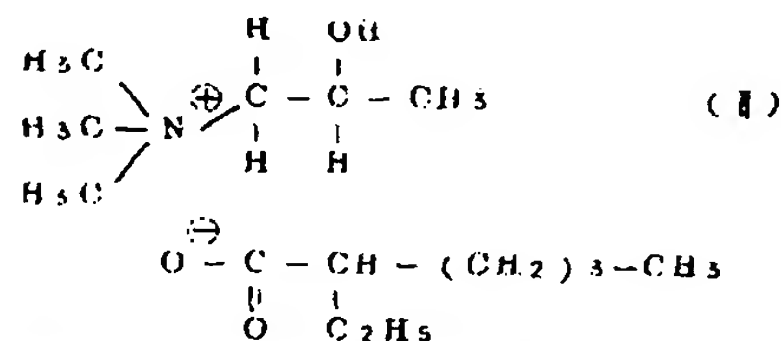
番号	アミン	溶媒	プロピレンオキシド	生成物	第4アミン (モル%)	第3アミン (モル%)	DPGモル%
1	トリメチルアミン	酢酸	プロピレンオキシド	DPG	46.5	0.00	58.5
2	トリメチルアミン	酢酸	プロピレンオキシド	DPG	41.5	0.00	58.5
3	キスクリシン	酢酸	グリンドール	DPG	38.1	0.00	61.9
4	トリエチルアミン	酢酸	プロピレンオキシド	なし	55.0 (ビス) 29.0 (モノ)	0.00	16.0*
5	N-メチルモルホリン	酢酸	プロピレンオキシド	DPG	30.6	22.0	47
6	トリメチルアミン	酢酸	エチレンオキシド	水及びメタノール	100	0.0	0.0

* : 多分アプロピレンオキシドの加水分解によって生じたアプロピレングリコールである。

参考例 7

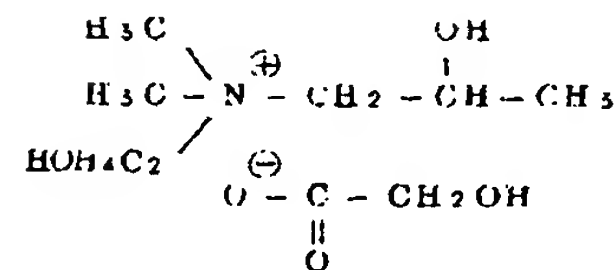
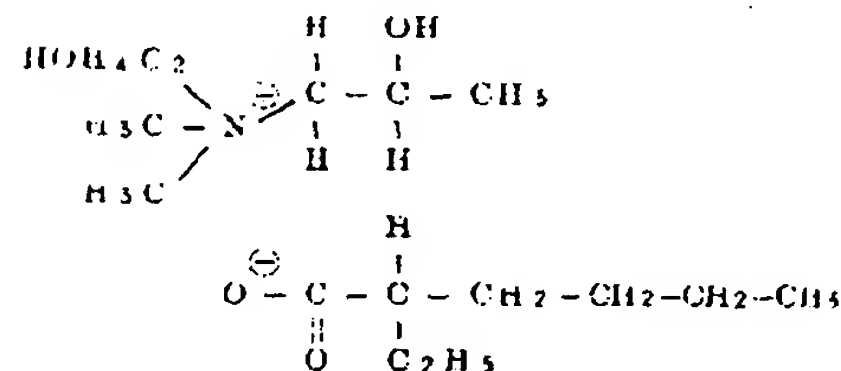
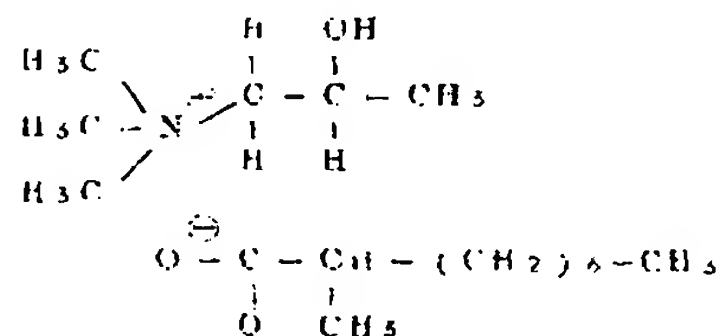
2-エチルヘキサノ酸の約1モル(144グラム)を含むフラスコ中に、トリメチルアミンを、該アミンの1モルに等しい重量(60グラム)の増加が達成されるまで吹き込んだ。この混合物に、約1モル(58グラム)のプロピレンオキシドを加え、そして18時間攪拌を継続した。

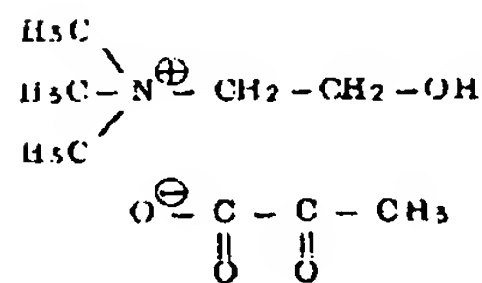
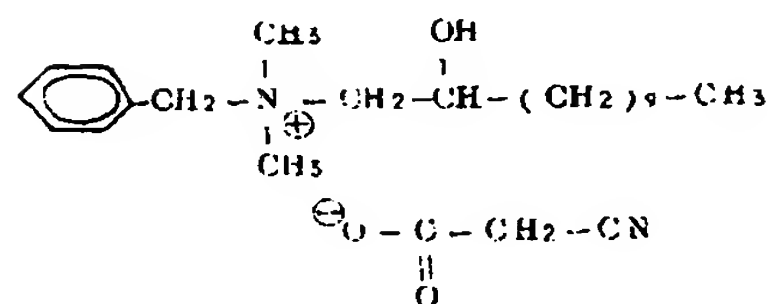
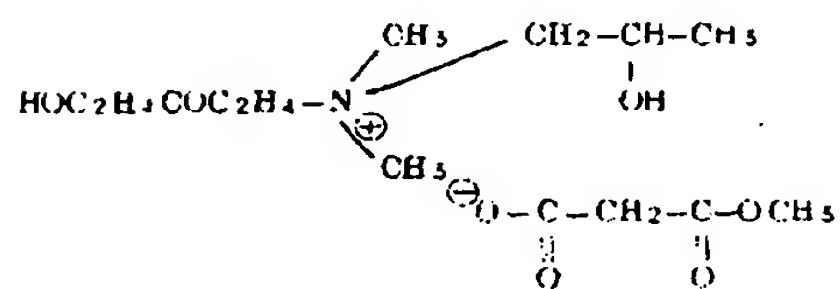
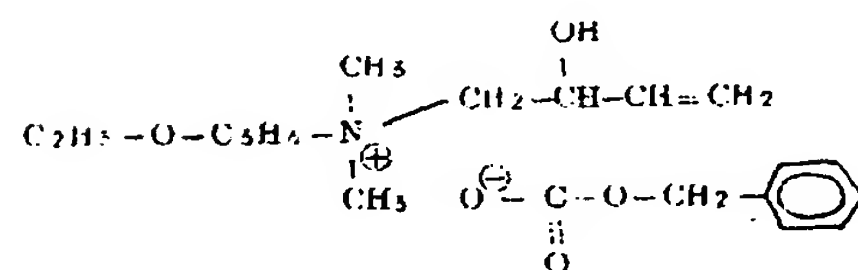
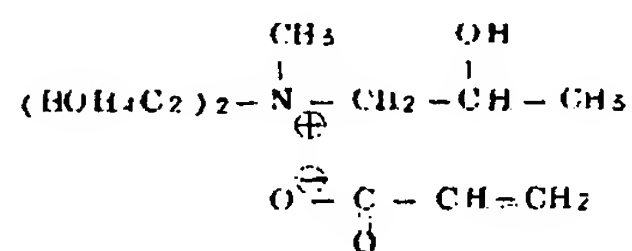
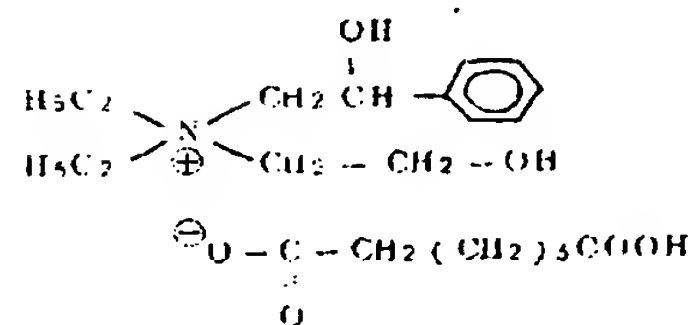
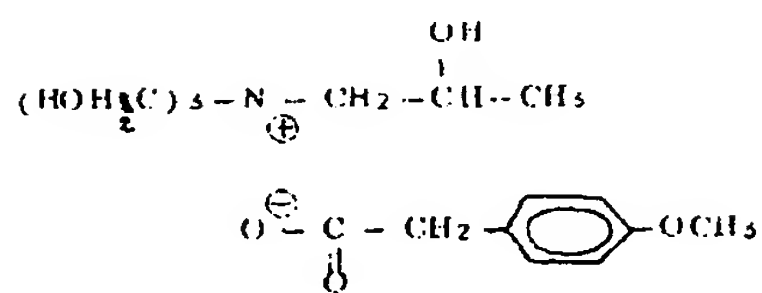
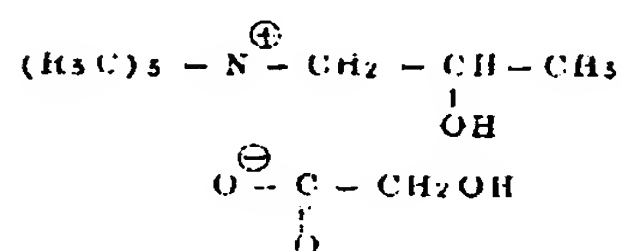
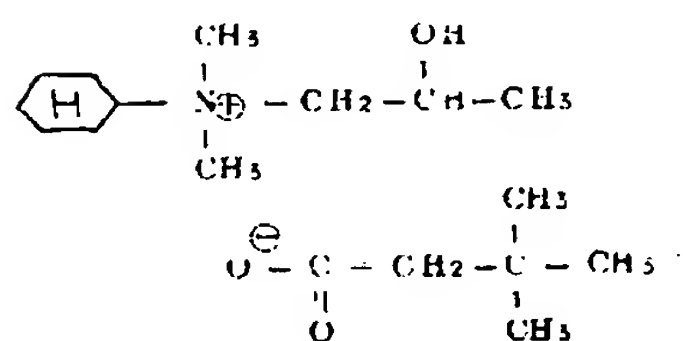
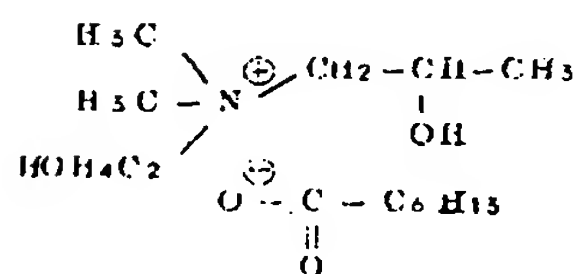
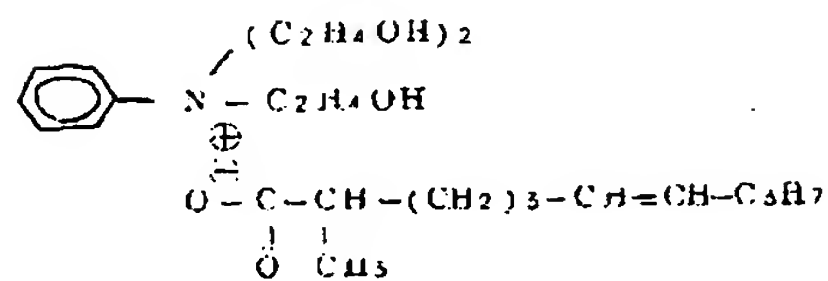
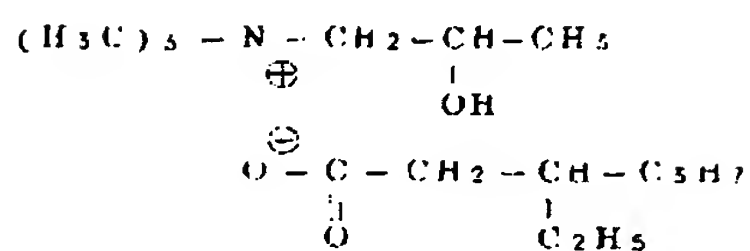
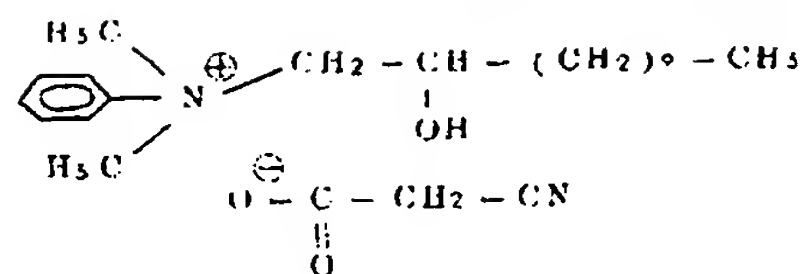
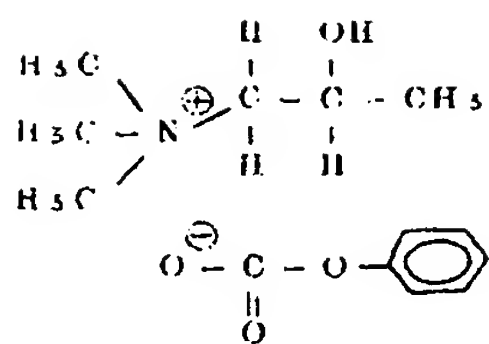
生成した透明且つ粘稠な液体を核磁気共鳴(NMR)で分析したところ、主としてトリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム 2-エチルヘキサノエート(Ⅱ)からなることを認めた。



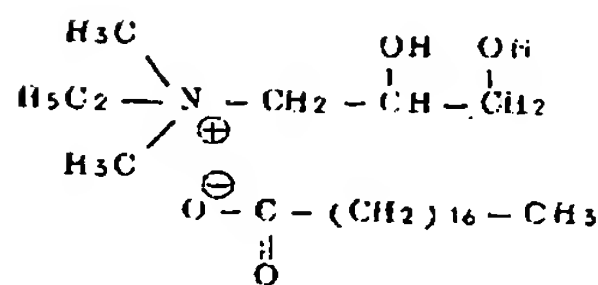
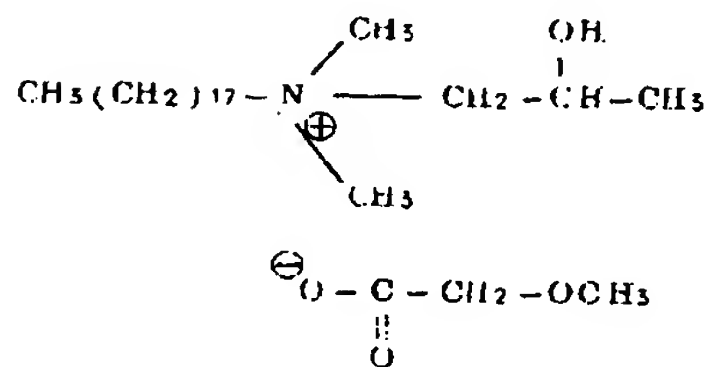
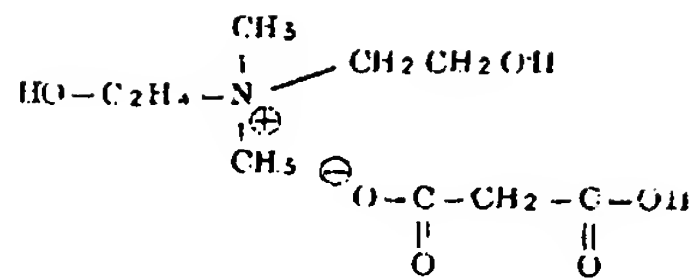
製造された本発明の実施に有用な他の化合物は、F式にて示される第4アンモニウム^{化合物}を含むものである。

ある：





特開 52-17484(8)



はナオカーボネート及びクラウン(crown)エーテルのアルカリ金属塩との共触媒として使用され得る。また、それらは、トリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、ヘキサヒドロトリアジン、2, 4, 6-トリスジメチルアミノメチルフェノール、第三アルカノールアミン、及びこれらの塩の如きイソシアネートの反応に活性な周知の第三アミンとの共触媒としても使用され得る。本発明に係る四級化合物は、また、錫、アンチモン若しくは鉛から誘導されたものの如き有機金属触媒との；及び公知のフォスフィン触媒との共触媒としても使用され得るものである。

樹脂形成

下記実施例はイソシアネートの三量化における第四アンモニウムカルボキシレートの活性を示すものである。

実施例 1

フェニルイソシアネートの20重量部に、参考例7の化合物(式Ⅱ)の0.8部を加えた。反応は

上に概説した個々の化合物は、本発明の実施に準備され、使用され得る新規なヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレート及びヒドロカルビルカーボネートの広範な種類の単なる代表的なものであることを、理解すべきである。先の参考例の特定の第三アミンの何れもを、アルキレンオキシドと、ポリウレタン及びイソシアヌレート樹脂の製造のための有機イソシアネート反応の触媒作用に有効な前記一般式の化合物を得るために特に記述されたタイプの置換若しくは未置換のカルボン酸のいずれもと反応せしめることが出来る。

前記反応の何れにおいても、水、アルコール又はグリコールの如き溶媒が用いられ得る。

ヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレートは、ポリウレタンやポリイソシアヌレートの製造の場合の如き有機イソシアネート反応における触媒として、本発明に従って用いられる。これらの四級化合物は単独で使用され、またカルボン酸若しくは炭酸のアルカリ金属塩との、又

混合物の塩濃度によって直ちに開始し、固化したかたまりが得られた。固体的かたまりをトルエンで洗浄し、その重さを測ったところ、反応剤の全重量の約93.6%の収率に相当するものであった。融点は285°Cであった(トリフェニルイソシアヌレートの融点は284°Cと報告されている)。生成物を臭化カリウム板にして測定した赤外吸収スペクトルは、1410-1420 cm^{-1} 及び1680-1700 cm^{-1} のまぎれの無いイソシアヌレート帯を示した。

以下の実施例は、代表的なイソシアヌレート発泡樹脂を形成した種々なる実験において、触媒としてのヒドロキシアルキル第四アンモニウムカルボキシレートの活性を示すものである。

実施例 2

ポリイソシアヌレート プレミックス(Premix)が下記処方で製造された。

	pbw(重量部)
*モンジュール MR [®]	100
*ポリノール [®] KS-350	20

特開53-17484(9)

ニポリシロキサンポリオキシアレンプロ
ック共重合体からなるシリコン界面活性
剤(米国特許第2834748及び291
7480号)。

上記実験で用いられた触媒は第2表の通りであ
る。

第 2 表

触 媒	ゲル化 時 間 (秒)	ライズ・ タイム (秒)
a) N、N-ジメチル-N-ヒドロキシ エチル-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム ヘキサノエート	35	65
b) トリメチル-N-2-ヒドロキシ プロピル アンモニウム ヘキサデカ ノエート	30	53
c) トリメチル-N-2-ヒドロキシ プロピル アンモニウム 2-エチル ヘキサノエート	35	57
d) トリメチル-N-2-ヒドロキシ プロピル アンモニウム フェニル カーボネート (ジプロピレングリコール50% 溶液)	25	45

*ゼネترون[®] 118BA 20
*シリコン DC-193 1.5
触 媒 1.5

触媒が他の成分と混合され、そして混合物は
10秒間急速に攪拌された。それから、十分な大
きさの桶に注がれ、用いた異なる触媒の各々につ
いて、ゲル化時間(gel time)及びライズ・タ
イム(rise time)を記録した。結果を、下記
第2表にまとめた。

*モンジュール(Mondur)MR

=81.5%のNCOを含有する、約2.7の官
能性の4、4'-メチレンビスフェニルイソ
シアネート。

*ボラノール(Voranol)RS-350

=当量が約160、分子量が700~900
のショ糖-プロピレンオキシドベースのポリ
オール。

*ゼネترون(Genatron)118BA

=モノフルオロトリクロロエタン。

*シリコン(Silicone)DC193

本発明に係る第四アンモニウム化合物の成るも
のは、下記実施例に示すように、ポリウレタン及
びポリイソシアメレート発泡樹脂における遅延作
用を有する触媒として使用することが出来る。

実施例 3

上記実施例2と同一の処方にて実験し、触媒と
してはN、N-ジメチル-N-ヒドロキシエチル
-N-2-ヒドロキシプロピル アンモニウム
グリコレートを2重量部使用した。如何なる発泡
反応も観察されなかった。同様なブレミックス処
方がくり返され、そして該混合物を250°F
(121.1°C)にセットされたオープン中に5分
間放置したところ、良好な発泡体を得られた。

本発明に係る触媒は、硬質の且つ可撓性のポリ
ウレタンフォームのための標準処方を用いること
が出来る。その例を以下に示す。

実施例 4

*セレクトロフォーム[®] 6404 pbw 109
シリコン DC-193 1.5

*ハイレ[®] TIC 105
トリクロロフルオロメタン 47
触 媒 1.0

*セレクトロフォーム(Selectrofoam)6406

=約800の分子量の、ショ糖のプロピレン
オキシド、プロパノール誘導体及びエチレ
ンジアミンのアルキレンオキシド誘導体の
混合物(米国特許第3153002号参照)
;ピッツバーグ・プレート・グラス社
(Pittsburgh Plate Glass Co.)製。

*ハイレ(Hylene)TIC

=NCO含量が38.75~39.75%、アミ
ン当量が105.5~108、25°Cでの粘
度が15~75センチポイズの濃茶色がか
った液体である未蒸留のトルエンジイソシ
アネート物質。

下記処方は、ワンショット(one-shot)法に
よる可撓性ポリウレタンフォームを製造するもの
である。

実施例 5	p h w
* ポリノール CP3000	100
* シリコーン L-520	1.2
水	8.6
* T-9 触媒	0.25
* ハイレン TM80-20	45.5
四級化触媒	0.5
* ポリノール (Voranol) CP3000	
ニグリセリンのプロピレンオキシド付加物 (OH ² 56, MW: 3000)	
* シリコーン (Silicone) L-520	
ニボリアルキレンオキシドポリシロキサン界 面活性剤 (Union Carbide and Chemical 社製)	
* T-9 触媒	
ニオクタン酸第一スズ	
* ハイレン (Hylene) TM80-20	
ニトリレン 2:4 及びトリレン 2:6 ジイソ シアネートの混合物	

ル・タイム (string gel time) 及びタックフリ
ータイム (tack-free time) 及びライズ・タ
イムを記録し、下記第 3 表に示した。

第 3 表

触媒 種類 (参考例 No)	使用量 (%対イソ シアネー ト重量)	クリーム開始 タイム (秒)	ゲル 時間 (秒)	タック フリ タイム (秒)	ライズ タイム (秒)
1	1.0	30	34	50	63
	1.5	17	19	25	32
2	1.0	31	37	47	55
	1.5	29	32	36	42
3	1.5	19	23	37	53
	3.0	8	12	17	20
4	1.5	45	55	100	110
	3.0	20	23	60	73

実施例 7

数種の触媒の活性が、下記処方 of 硬質ポリウレ
タンフォームの製造において評価された。

実施例 6

下記ポリイソシアネート処方が、第 3 表に示
した触媒の評価に用いられた。

成分 A	p h w
Voranol RS-350	24.0
発泡剤 (11-SBA)	25.0
界面活性剤 (DC193)	1.5
* フィノール	10.0
* フィノール (Fyrol) = 2 [(トリスジクロロ プロピル) ホスヘート]	

成分 B	p h w
Mondur MR	100.0
成分 A の 121.0 グラムが 1 クォート容器に仕 込まれ、それから触媒の 1.5 ~ 3.0 グラムが加え られ、更に混合物がハイスピード・ミキサーで 5 秒間攪拌された。この攪拌された混合物には、更 に成分 B の 200 グラムが添加され、それから再 び約 10 秒間機械的に攪拌され、ついで 1 ガロン 桶に注がれた。クリーム・タイム (cream time)、 開始時間 (initiation time)、ストリング・ゲ	

成分 A	p h w
* サーマリン RF230	107.5
* Poly GX-431	20.0
Genetron 118A	30.0
* LK-221 [®]	1.5
* TM181	0.2
触媒	(指示液)

成分 B	p h w
Mondur MR	123.0
* サーマリン (Thermolin) RF230	
ニ重量で 47% の化学的に結合した塩基を含 有する塩素化硬質フォームポリオール。 OH ² 265 ± 10 ; 酸価 = 0.8 ; 粘度 (25 °C) = 100,000 センチポイズ ; 比重 = 1.5。	
* Poly GX-431	
ニ OH ² 600 ± 10 のアミンポリオール ; 高反応性、pH = 11.5 ± 1、水含量 = 0.1 重量%。	
* LK-221 [®]	

=ブルックフィールド粘度(23.8℃)が
2000センチポイズ、比重が1.036、
流動点(pour point)が0℃以下のセル安
定剤(Air Products and Chemicals,
Inc.製)。

* T M 181

=ジアルキル錫メルカプチド(比重=1.19、
粘度(23.85℃)=50センチポイズ)。

発泡体は、通常の“ワンショット”法にて製造
され、得られた情報を下記第4表に示すように記
録した。また、発泡体は脆さ及び密度について試
験され、それらの性能が記録された。結果は、代
表的な第三アミン触媒を使用したコントロール実
験と比較された。

第 4 表

触媒	密度 (PHF)	クリーム タイム (秒)	ゲル タイム (秒)	タック フリー (秒)	ライズ タイム (秒)	脆さ 表 脆 (kg/cm ²)	面 脆 (ft ²)	発泡率 cube法 10分後
N,N-ジメチル シクロヘキシル アミン (コントロール)	0.8	13	17	20	25	200 (3204)	VS*	4.80
トリメチル-N- 2-ヒドロキシプロピル アミン	1.0	8	12	18	20	197 (3155)	VS	2.02
トリメチル-N- 2-ヒドロキシ プロピル	0.2	15	18	33	44	209 (3348)	M**	4.62
アミン	0.8	13	15	27	32	206 (330)	M	5.69
アミン	0.4	12	16	20	26	203 (3252)	M	2.38
アミン	0.2	15	18	30	40	218 (3492)	VS	2.97
トリメチル-N-2- ヒドロキシプロピル アミン	0.3	13	15	27	32	212 (3396)	VS	3.15
2-エチルヘキサ ノエート	0.4	12	16	19	23	207 (3316)	VS	1.42

* :極めてわずか
** :中位

実施例 8

実施例7の成分Aからなり且つ触媒としてトリ
メチル-N-2-ヒドロキシプロピル アミン
2-エチルヘキサノエートを含む処方のも
のが一定期間貯蔵され、そして定期的に活性を維
持しているかどうかテストされた。下記第5表に
示した結果から明らかなように、この触媒は、70
日までの期間経過においてその活性が殆んど低下
することはなかった。

第 5 表

触媒濃度 (phw)	経過時間 (日)	クリーム タイム (秒)	ゲル タイム (秒)	タック フリー (秒)	ライズ タイム (秒)
0.3	3	12	17	28	37
	21	12	16	28	37
	35	13	16	28	38
	70	12	15	27	38
0.4	3	12	17	24	36
	21	13	16	25	35
	35	12	16	25	34
	70	12	14	25	35

本発明に係る触媒は、耐炎剤、発泡剤、顔料、
充填剤等を含むものの如く、ポリイソシアヌレー
トやポリウレタン-ポリイソシアヌレート樹脂の
ためのプレミックスや処方に一般に用いられる成
分と相溶性がある。これらの触媒の表面活性特性
並びにそれを含む処方物の粘度が低いために、溶
剤又は可塑剤の必要性は最小に或は回避され、改
善された加工範囲を与えている。

本発明の触媒は、トルエンジイソシアネート、
4,4'-メチレンビスフェニルイソシアネート、
重台イソシアネート等の如き芳香族イソシアネー
トの三量化の促進に用いられ得る。また、これら
は、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレ
ンジイソシアネート、メチレンビスシクロヘキシ
ルジイソシアネートの如き脂肪族イソシアネート
の三量化に使用され得る。更に、キシリレンジイ
ソシアネートの如きアラルキルイソシアネート類、
及びアシル或はスルホニルイソシアネート類の三
量化の場合も同様である。

また、本発明に係る触媒は、末端イソシアネー

ト基を有する所謂プレポリマーの三量化に使用され得るものである。特に、それらは、種々なるジオール、トリオール並びに広範囲の分子量、水酸基含量の他のポリオールの存在下におけるイソシアネートの三量化に有用である。なお、該ポリオールとしては、ポリウレタンやポリイソシアヌレート樹脂の製造に用いられる、ポリオールやアミノポリオールをベースとする代表的なポリエーテル及びポリエステルを含むものである。

ポリウレタン処方、ポリイソシアヌレート-ポリウレタン樹脂及び発泡体のための前記触媒の濃度は、ポリオールの100重量部に対して0.2乃至2重量部、好ましくは0.5乃至1.5重量部の範囲である。トリフェニルイソシアヌレート及び他の三量化炭素環式イソシアネートの製造のためには、イソシアネート100重量部に対して1乃至2重量部の範囲で触媒が使用される。

出願人 エアプロダクト・アンド・ケミカルズ・インコーポレイテッド

代理人 弁理士 篠田 米三郎

(ほか1名)

5. 添付書類の目録

- | | |
|----------------|-------|
| (1) 願 望 刷 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委任状及其訳文 | 各 1 通 |
| (4) 優先権証明書及其訳文 | 各 1 通 |

6. 前記以外の発明者および代理人

発明者

1) 住所 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州19014

チエスター ブラックソーン・レーン22

氏名 フェリックス・バトリック・キャロル

2) 住所 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州19817

チャドス・フォード ロード1 ハートリー・レーン(番地なし)

氏名 デューイ・ジョージ・ホランド

3) 住所 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州19068

メディア ベネル・メエノル ケビン・レーン205

氏名 ロコ・コーレンス・マスシオリ

代理人

住所 名古屋市千村区椿町1番8号 地産ビル1104

〒453 電話(052)451-1060番

氏名 (7966)弁理士 神 戸 典 和